



TITLE:

一酸化炭素及び水素の陰極燃焼

AUTHOR(S):

關, 厚二

CITATION:

關, 厚二. 一酸化炭素及び水素の陰極燃焼. 物理化學の進歩 1936, 10(1): 15-22

ISSUE DATE:

1936-02-29

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46033>

RIGHT:

一酸化炭素及び水素の陰極燃焼

關 厚 二

一酸化炭素及び水素の燃焼に關する研究は今日までに既に多くの論説が發表せられて居り、その燃焼に於ける水蒸氣の影響或は一酸化炭素の燃焼に於ける水素の作用に關する研究もありそれ等は燃焼の速度から或はスペクトルによる方法等により、その機構も考へられてゐる。

こゝに述べんとするのは主として Finch 及びその門下の人々による所の電氣放電による一酸化炭素及び水素の燃焼の研究であつてこの實驗に於ては、後に述べる如くその燃焼は電氣放電の際の陰極光帯 (Cathode zone) 中に限られたる純然たる均一系反應であり、又その燃焼速度は陰極として用ひられる金屬から壞散 (sputter) する金屬原子によりてその速度に著しい影響を受ける。その陰極として用ひられる物質の各によりて壞散する程度が異なるからそれによりて當然燃焼速度も變化する。かくして乾燥せる一酸化炭素と酸素とか、水分を含める一酸化炭素と酸素、或は水素と一酸化炭素と酸素とが存在する時に於ける壞散粒子の多少、有無による影響を考察する事によりてその燃焼機構を考へ、又水蒸氣がこれらの機構に如何なる役割を演ずるかを考察することも出来る。

之等の可燃性ガスに燃焼を起させるには先づ外部から何かの形によりてエネルギーを供給しなければならぬ。これらの可燃性ガスには例へば熱エネルギーを供給するとすれば、或一定の壓の下では遅緩燃焼 (slow, non-self-propellant combustion) を起す時と更に高温度では、焰の傳播を誘發する所の自己進行燃焼 (self-propellant combustion) との間に轉移點として、“ignition-temperature” なるものがある如く、電氣放電に依る燃焼には “least ignition energy or current” が考へられる。この自己進行燃焼の状態は一度び起ると、その状態は ignition の源の性質には無關係にどんどん傳播する。しかし遅緩燃焼はその燃焼するガスに供給されるエネルギーと密接に關聯して居りそれによりてその燃焼は左右されるのである。故に焰中のガス燃焼の機構や性質も、そのガスの ignition 前の遅緩燃焼の研究に依つて大いに知識を得るは勿論である。しかし熱エネルギーに依りて起される遅緩燃焼には或不便がある。例へばこれによれば遅緩燃焼を誘發しこれを續けるに費されるエネルギーの量を知ることが出来ぬ。又焰傳播は氣相中にて行はれると見做されるが熱の供給によりて起される遅緩燃焼は多少でも不均一系反應であり、熱は反應容器を通じて供給される。又たとへ熱によりて起される遅緩燃焼が全然氣相中でのみ行はれて居ると考へられる様な例があつてもそれを確證する事は困難である。

又同様に反應容器を通じて熱を送つて起される爆發反應もその反應は常に壁で始まると考へられる。

故にこれらの場合には何時も反應は均一系のものと不均一系反應の兩方を考へなければならぬ。

〔I〕陰極燃焼

氣體中に於ける固体電極間の直流による放電にては陰極の温度の根本的な相違から低壓放電と高壓放電の二様の型が考へられる。一つは陰極が高温度であり、熱電子が射出されて陰極電壓降下が 20 volt 餘りのものであるが、一方高壓放電では陰極が低温度で電子の放出はイオンの衝撃によるものであり陰極電壓降下も數百 volt に達するのである。

低壓放電にては陰極があまり高温である故に遅緩燃焼の實驗には適さないが、高壓放電によると非常に速さでエネルギーを費やすが、爆發しやすい様なガスでも遅緩燃焼の状態で行ふことが出来るので實驗にはこの高壓放電にて行ふのである。

さて高壓放電には普通三つの發光帶 (luminous zone) が現はれる。即ち、(i) 陰極光芒 (cathode glow) 及び陰光芒 (negative glow) が陰極の周圍を包み陰極光帶 (cathode zone) を形成してゐる。(ii) 陽極光芒 (anode glow) が陽極に現はれる。(iii) 陽光柱 (positive column) が陽極より陰極光帶との間にファラデー暗黒部 (Faraday dark space) を挟んで現はれる。

こゝで陽光柱は放電電極間の距離、氣體壓、及び電流を適當に調節する事に依りて此れを全然無くしたり、或はその現はれる範圍を變化さす事が出来る。例へば水素、酸素が存在する時には兩極の距離を減する事に依りて陽光柱は減少する。しかも陽極光芒及び陰極光芒は少しも影響を受けぬのである。しかし燃焼の速度はそれに相當する減少を示すのである。故に陽光柱に於ても幾らか燃焼が行はれて居る事がわかる。陽光柱が一度び消えて終ふと尙放電電極の間を縮めてもファラデー暗黒部が侵されるだけであり燃焼の速度には變化が認められぬ。故に燃焼は放電中光を放つ部分に於てのみ起るものと考へられる。

陽光柱が消失せる時の放電に於ける燃焼の速さは電流の強さに正比例し、¹⁾ 陽極物質には影響を受けぬが陰極物質に依りて大いに異なる事は第一表及び第二表に示す通りである。

第 一 表

乾燥せる $2\text{CO} + \text{O}_2$ の陰極燃焼

[C/i は放電により1分間に燃える $\text{CO}-\text{O}_2$ 混合氣體のCC 數とその時のミリアムペアの比]

電 極	Cu±	Cu- Pt+	Pt- Cu+	Pt±
壓力 90mm	0.07	0.07	0.24	0.24
75mm	0.07	0.07	0.24	0.24
C/i 60mm	0.07	0.07	0.23	0.23
45mm	0.06	0.06	0.22	0.22
30mm	0.06	0.06	0.21	0.21
陰極電壓降下 (volt)	355	355	375	375

第 二 表

種々の金屬を陰極とせる乾燥せる $\text{CO}-\text{O}_2$ 混合氣體の陰極燃焼

陰 極	C/i (壓力 90mm)	陰極電壓降下 (volt)
Ag	0.29	345
Au	0.25	320
Pt	0.24	375
Pd	0.23	—
Mg	0.10	—
Cu	0.07	355
W	0.045	—
Ta	0.045	—

この著しい性質は陰極電壓降下の差異によるものでない事は第一表、第二表に示されたる所に依つてもわかる。即ち乾燥せる $\text{CO}-\text{O}_2$ 混合氣體は陰極が銅である場合よりも銀である場合には3倍以上も速く燃える。しかし陰極電壓降下には大差はないのである。故に陽光柱がない場合に於ける燃焼は陰極光帶内のみで行はれて居る事がわかる。斯かる燃焼を便宜上陰極燃焼 (cathodic combustion) と呼ぶ。

この陰極燃焼に於ては燃焼速度は電流が増すと正比例して増加するから又その速度は陰極光帶中に於けるエネルギーの消費の速さに大いに關係すると考へらる。かく陰極燃焼が放電の電流に比例し、又その電流は容易に測られ又調節出来る事はこの實驗に於て便利な事である。

陰極燃焼が陰極の物質の性質に依りて著しく影響せられる事は先づ此の燃焼が不均一系反應

である如く考へられる。即ち反應が陰極の表面で一部或は大部が行はれる如く思はれる。しかし陰極光芒に依りて包まれた陰極の表面積は電流或は氣體の壓力を増す事に依りて増加するが、²⁾陰極燃焼の速さは電流に依りて大いに異なるにも拘らず、一酸化炭素や水素の場合では氣體の壓力の變化には實際上影響を受けないのである。一方 Finch 等の實驗結果に依ると或混合氣體に於て壓力を増加すると主としてその氣體の組成如何によりて燃焼速度が増加したり減少したりする結果を得て居る。

かく陰極燃焼の速度は陰極光芒によりて包まれたる電極面の廣さに依つては決定されぬ。又氣體の壓力の變化は陰極光芒に包まれたる陰極の面積に影響を及ぼすのみならず光芒の厚さにも變化を與へるが、燃焼の速さには實際上は影響はないのである。之等の事實から考へると陰極燃焼は決して電極の表面にて起るものでなく陰極光帯内に限られて居ると思はれる。

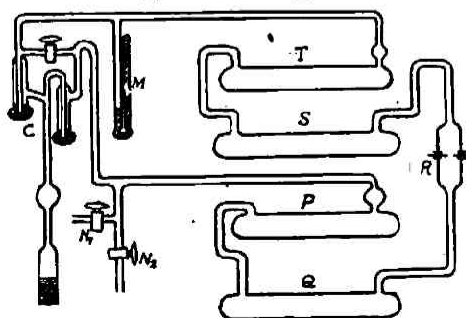
此事實に加ふるに陰極燃焼が陰極の物質によりて非常な影響を受ける事實とからして、陰極光帯内に現はれる陰極物質の効果は、陰極面から陰極光帯中に出る何かに基づくものでなければならぬと考へられる。

乾燥せる CO-O_2 混合氣體は Ta, W を陰極とするよりは Ag, Au, Pt, Pd を陰極とする方が約5倍も速く燃える。これから考へると金屬にはよく壞散する金屬と非常に壞散し難いものとに分ける事が出来る。さうして乾燥せる CO-O_2 混合氣體はよく壞散する金屬を陰極とした時に遙によく燃える事がわかる。故に陰極物質の性質が燃焼に及ぼす影響は陰極から陰極光帯内に發せられた壞散金屬粒子の存在に起因するものと考へられる。又かくして陰極光帯に壞散した金屬は聚合體でなくて原子狀である事は、乾燥せる CO-O_2 混合氣體が銀陰極で燃える時の陰極光芒のスペクトルにその金屬原子の線スペクトルが現はれ、³⁾ 又 Mg, Al, Pt 等を陰極壞散によりて薄膜を作る時の種々の性質⁴⁾ からしても壞散粒子は原子狀であり、陰極物質の陰極燃焼に及ぼす影響は陰極から出る金屬原子の陰極光帯内に於ける存在に起因するもので、陰極燃焼は純然たる均一系反應であり全ての反應は氣相中にて行はれて居るものと結論する事が出来る。

かくの如くこの陰極燃焼は全然氣相中にて行はれ焰中に於ける燃焼と根本的な差違がなく、それに金屬原子が介在すると云ふ特徴があり、それらの影響による實驗結果から一酸化炭素或は水素の燃焼の機構或は水がこれらの燃焼に如何に働くかを研究するにも一つの實驗方法となるのである

〔II〕 實 驗 装 置

第 一 圖



陰極燃焼を行ふに用ふる装置を簡単に述べる。第一圖は乾燥せる CO-O_2 混合氣體を燃焼さす装置である。¹⁾ ガスがよく放電中を通る様にし、又出来る生成物を充分早く吸收する爲にガス循環法を用ひた。圖中で R は反應容器であり、この容器から出るガスは先づ S なる P_2O_5 を入れたる tube を通り次に 60% 苛性加里を含む T なる tube を通り次に C なる循環ポンプへ行く。ポンプの出口から P なる濃硫酸の入れたる tube を通り P_2O_5 を

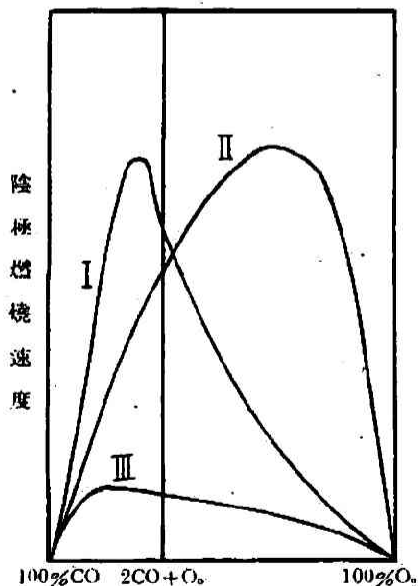
挿入されたる Q tube を通つて、装置内を循環する様になり生成物たる二酸化炭素は苛性加里に吸収され M なる水銀壓力計にて壓力の變化から燃焼速度を知ることが出来る。水の影響を見る時にはこの燃焼ガス中の水蒸氣の分壓を實驗中一定にするために適當に稀薄にされた硫酸を以て、第一圖の場合に用いた濃硫酸無水磷酸の代りに用ふるのである。⁵⁾ 又生成せる二酸化炭素を取除く苛性加里溶液も前述の硫酸の如く適當の水蒸氣を蒸發する程度に稀薄にする。又一酸化炭素と共に水素を含む實驗に於て第四圖の如く反應の途中の組成の變化を知る爲には圖の如き装置に eudiometer が附けられ、使用するガスは適當な配合にして鋼製の瓦斯容器に貯へ、使用する前に Bone-Newitt 瓦斯分析裝置に合せ、かくして反應後残つた瓦斯を引出して分析する事によりて組成の變化を知る事が出来る。²⁾

〔III〕 實驗結果とその考察

乾燥せる CO-O₂ 混合氣體の燃焼速度は第一表及び第二表に示されたる通りであるが陰極燃焼の速さは陽極の物質には無關係であり、陰極の物質によりて大いに異なり壞散性金屬を陰極とした時には非常に燃焼が速くなる事がわかる。

又同様にこの混合氣體に水蒸氣を加へる事により燃焼が著しく速くなる事がわかつた。しかし水蒸氣と壞散金屬とが共に存する時には更に速度が増すと云ふ様な事はなく、却つて水蒸氣があると壞散金屬による影響は僅かばかり減するのである。尙第二圖によりてもわかる如く水蒸氣は一酸化炭素が燃える時その速度を増す性質は壞散金屬原子の場合とは根本的に違ひ水蒸

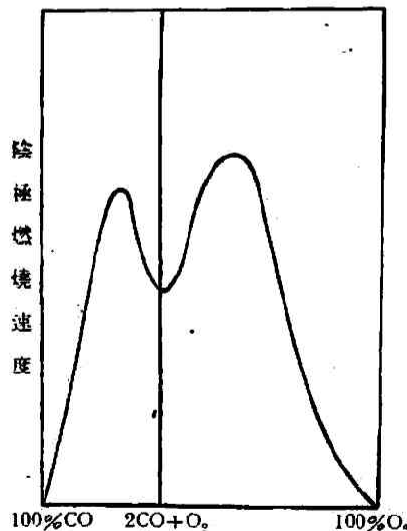
第 二 圖



- I 湿れる瓦斯, 不壞散性陰極
- II 乾燥瓦斯, 壞散性陰極
- III 同上, 不壞散性陰極

第 三 圖

壞散性陰極による CO-O₂
混合物の陰極燃焼



氣は一酸化炭素が多くある時にその効果が最大であるが金屬原子では酸素が過剰にある時に効果が最大である。尙この水蒸氣及び金屬原子の燃焼を促進する様式は第三圖にも示される通り水

蒸気、金属原子が双方ある時は陰極燃焼の曲線には二つの頂點が現はれ一酸化炭素が過剰なる時の頂點は水蒸気に基づくものであり、他の一つは金属原子によるものである。²⁾

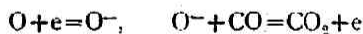
尙第二圖、第三圖に於ても陰極として用ひられる金属が壊散性のものであつても金属によつて異なる事は第二表にてもわかる通りで大體銀陰極では頂點が C/A で示すと 0.3 程度である。

かく水蒸気と金属原子とは一酸化炭素の陰極燃焼を促進する領域を互ひに妨害する事はないのである。

これらの事實からして、一酸化炭素は直接酸素と結合する事は非常に困難であり、金属原子は酸素と一酸化炭素との間に何かの作用に依つてその反應を容易ならしめる。又水蒸気は放電によりて分解せられその生成物が一酸化炭素の燃焼を促進すると考へられる。次に此等の見解を尙詳しく考察して見る。

乾燥せる酸素を放電によりて活性化すると after glow の現象を起し、又同様に一酸化炭素も同じ方法で興奮状態にし、これを混合しても少しも燃焼が起らなかつた。⁶⁾ 又 Jackson は⁷⁾ 低壓に於て水蒸気を Wood 管に依つて分解させた生成物を一酸化炭素に當てたるに二酸化炭素を生ずるがそれが酸素に依つて生ずるものでない事を實驗に依りて證明して居る。Finch 等の行つた純粹な乾燥せる一酸化炭素が陰極光帯を循環する時少しではあるが二酸化炭素を生じ、それと同時に酸素がかなり少量である時には陰極に相當量の炭素が析出するのである。故にこれから考へると $CO + CO = CO_2 + C$ なる自己酸化反應が考へられる。もつともこれは酸素が 10% ばかりの場合で酸素が過剰にある場合は析出した炭素が再び酸化して一酸化炭素になると考へられる。故に之から考へると陰極壊散金属が存在せぬ場合に於ける一酸化炭素の燃焼では少くとも一部はかかる反應によりて二酸化炭素を生ずるものと考へねばならぬ。

今迄の所では陰極燃焼に於て一酸化炭素が直接酸素によりて酸化された試しもない。しかし直接結合が不可能であると斷定する事は出来ない。この點に關しては陰極燃焼に關する限りでは何とも云へぬが、Finch 等は金属原子がない時の陰極燃焼では前述の自己酸化反應の他に電子による



なる反應が行はれてゐると考へて居る。²⁾

或適當な電流と氣體壓の下に酸素中で陰極壊散によりて作られた酸化白金の薄膜は小さい結晶か或は非結晶質である。しかし同じ條件の下で酸素のない水素、窒素或はアルゴン等で作られた膜は白金の大きな結晶である。かく白金原子は化學的にはかなり活性で酸素と容易に酸化物を作りこれは聚合する傾向はないが白金原子は自身で結晶になる傾きがある。又酸化白金の薄膜は室溫に於てさへ割合容易に水素によりて還元される。さうして一酸化炭素は遙かに緩慢ではあるが水素と同様な作用をすることが知られて居る。²⁾ 又この様な薄膜は放電によりて活性化された水素或は一酸化炭素には瞬時に還元されるのである。

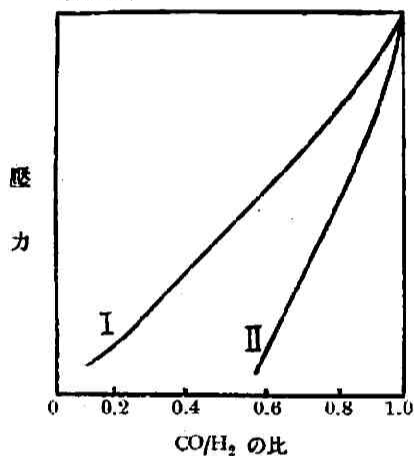
之等の結果及び陰極壊散金属原子が、酸素が過剰にある時には一酸化炭素の陰極燃焼を非常に促進すると云ふ事實からして金属原子は酸素と酸化物か或は不安定な錯化合物を造りそれが興奮状態にある一酸化炭素によりて還元されるのであらうと考へられるのである。

次に一酸化炭素に更に水素が加はつた場合に於ては第四圖に示される如く充分な酸素を有する $CO-O_2-H_2$ 混合氣體はその陰極燃焼に於て不壊散性陰極の場合でも壊散性の時でも二酸化炭素は水よりも速く生成するのである。即ち一酸化炭素は斯かる燃焼に於て水素より速く燃える理である。

尙 $\text{CO}-\text{O}_2-\text{H}_2$ 混合氣體の不壊散性陰極にて起る燃焼は乾燥せる $\text{CO}-\text{O}_2$ 混合氣體或は水蒸氣を含む一酸化炭素の燃焼の場合と違ひ一般に燃焼が速いのみならず、 $\text{CO}-\text{H}_2$ の量を増す事によりて燃焼速度が變る様式が他の場合と違つて居る。これは第五圖に見られる通りで $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2$ 混合氣體の不壊散性陰極の場合に於ける燃焼の速さと可燃性ガスの量との關係は H_2-O_2

第 四 圖

$\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2$ 混合物の陰極燃焼の際
 CO が H_2 より速かに消失する
事を示す



I 壊散性陰極

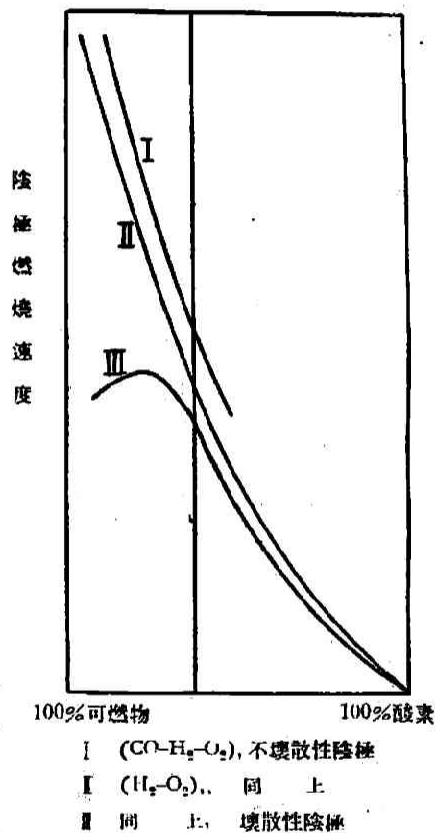
II 不壊散性陰極

混合氣體の時と平行であり、兩者共に可燃性ガスを増加する事によりて燃焼の速さが急激に増す事が認められる。尙 $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2$ の CO の一部を水素で置かへた時にもその速さに大した影響が認められない。これから考へて不壊散性陰極に於ける $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2$ 混合氣體の燃焼の時には先づ水素が燃えそれによつ

て出來た酸化生成物が一酸化炭素を酸化すると考へるべきであり、この混合氣體の燃焼の速さが乾燥せる $\text{CO}-\text{O}_2$ 混合氣體の場合よりも遙かに大である事から水素の酸化生成物による酸化が酸素による場合よりも遙かに速い事が考へられる。

第四圖からも明かなる如く $\text{CO}-\text{O}_2-\text{H}_2$ 混合氣體に於て一酸化炭素が水素より先に燃える範圍は壊散性陰極に於ける方がずっと大である。しかし燃焼の速度はこの場合には不壊散性陰極の際よりは非常に小である。これ等の事實から考へるとこの $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2$ 混合氣體の燃焼の際には水の他に更に高度の酸化生成物が出來少くとも二つの水素の酸化生成物によりて一酸化炭素が燃える。事實この混合物の燃焼の際に OOH 基がスペクトルで見出されて居り、又過酸化水素も検出されて居る。さうして壊散金屬原子は水素の酸化の際、これを高度の酸化生成物よりは寧ろ水を生成する様に働き又高度の酸化物が生成するのを妨げるか、これを分解すると考へられ、かくして水は一酸化炭素を酸化して水素に還る。故にかくの如くして金屬原子は一酸化炭素が先に燃える範圍を廣めるが燃焼の速度は減少するのであると考へらる。又 H_2-O_2 混合

第 五 圖

I ($\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2$), 不壊散性陰極II (H_2-O_2), 同上

III 同上, 壊散性陰極

氣體及び $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ 混合氣體は金屬原子の存在する時には實際的には略同じ位の速さで燃焼し、又比較的廣い範圍にわたつて一酸化炭素と水素との間の組成による影響がないのである。

以上の事から考へると一酸化炭素の酸化が水素の酸化物によりて行はれ水素の先行的燃焼によると云ふ事を合せ考へて $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ 混合氣體の燃焼機構を論ずるには水素の燃焼機構が非常に大きな要素となつて居ると思はれるのである。

水素或は水蒸氣が存在する際の陰極燃焼では水素の酸化物は水の外に OH 基が存在することはこの實驗に於ても、陰極光芒のスペクトルに現はれ Haber, Bonhoeffer の實驗³⁾に於ても吸収スペクトルにより OH 基が確かめられてゐる。又同時に過酸化水素の生成する事も Finch の實驗⁴⁾にも示され其他にもこれを示す實驗があり生成機構も考へられてゐる。⁵⁾ 又一般に金屬の微粒子が過酸化水素を分解し或場合には爆發的に分解する事さへ知られてゐる。しかしこの過酸化水素は一酸化炭素の陰極燃焼に於て何等の役目もしないと考へられるのである。何となれば水蒸氣を含む CO-O_2 混合氣體は酸素が不十分な時には陰極の金屬の塊散如何によつてその燃焼速度は實際上變らないのである。しかしこの同じ混合氣體を塊散性金屬を陰極として燃焼を行ふ時にその水蒸氣をそれと相當量の水素で置換へると燃焼速度がはるかに小になる。²⁾ 過酸化水素は他の方法で作られた時よりは水素から直接生成せられた時の方が、金屬原子にてよりよく分解されるとは考へられぬ。之等の事實は一酸化炭素の燃焼を促進さす所の水素の高度酸化物は OH 基であると云ふ考へを起させ、金屬原子は OH 基を分解するものでなく、又 OH が水から分解して生ずるのを妨げる事はしない。しかし塊散金屬粒子は水素が水になる時の中間生成物としての OH の生成を妨げると考へられるのである。又 W. F. Jackson も彼の實驗⁶⁾に於て二酸化炭素の生ずるのは OH によるものであると云つて居る。

扱て一酸化炭素が $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ 混合體の陰極燃焼に於て水によつても又 OH によつても燃えると云ふ考へと以上の考察とにより、酸素が多くない時に於ける水蒸氣を含んだ CO-O_2 混合氣體の陰極燃焼の速さは陰極物質の性質には無關係である。何となればこの時に於て金屬原子は放電に依つて水の分解より生ずる OH の生成を妨げない。しかし $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ 混合氣體の場合に於て金屬原子は水素から OH の生成するのを妨げるから一酸化炭素は主として水によりて燃えるのである。これはこの混合物に於て一酸化炭素が先に燃える範圍が金屬原子の存在する時の方が大であると云ふ事からも考へられるのである。又金屬原子が存在しない時には $\text{CO-O}_2\text{-H}_2$ 混合氣體の燃焼速度は一酸化炭素、水素を増せば益々大となり金屬原子の存在する時よりは遙に大となる。²⁾ さうして一酸化炭素の先に燃える範圍が小さくなる事も水素から OH を經ての酸化が妨げられず、又この OH が水を容易に作る事、及び一酸化炭素の燃焼に大きな効果がある事を考へれば理解出来る。

次に水素と酸素の陰極燃焼に就て考ふるに第五圖の如く一酸化炭素の場合と異なり、水素に比し酸素が多量ある時は塊散性或は不塊散性陰極にても比較的小さい速度で燃える。しかし水素が過剰に存在する場合には不塊散性陰極の時水素の濃度を増すと共に著しく燃焼速度が増える。しかし金屬原子の存在する時には或程度迄行けば却つて減する。塊散金屬原子の存在により陰極燃焼の3倍以上も減少するのは先に述べた所の $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$ の燃焼機構の見解よりも考へられる如く、水素が水になる普通の燃焼の際の中間物としての OH を生ずるが金屬原子は酸素と結合して、容易く還元されやすい酸化物か或は不安定な錯化合物を作りそれが直接水素を水に燃焼させかくして中間生成物としての OH の生成を妨害すると考へらる。さうして金屬原子の無い時に水素の燃焼速度が大となる事を考へると OH が自由に中間物として生じた

時には何かの様式で水素の燃焼を促進するものであると云ふ事が出来る。又 H_2-O_2 或は $CO-H_2-O_2$ 混合氣體の燃焼の速度が不壊散性陰極の場合に夫々 H_2 或は $CO+H_2$ の量を増せば益々大となると云ふ事實は、水素と結合する様な状態に活性化された酸素のその短い活性状態²⁾が普通の状態の酸素との衝突によりて或様式で活性を失ふ事に基づくものであり、水素や一酸化炭素が増加すると自然水素や一酸化炭素との衝突の方が多くなるが水素や一酸化炭素との衝突ではそうはならぬと想像される。

又放電により多くの原子状の水素を含んだ活性状態にある低温の水素が、同様な方法で活性化された、オゾンを多く含む酸素とさへ、反應することは甚だ難かしいのである。⁴⁾ かく水素と酸素が OH の様な中間物なしに直接結合する爲にはそれぞれの興奮の程度が非常に高くなければならない。しかしながら水蒸氣が $800^\circ C$ 餘りの比較的低い温度でかなり分解する事がよく知られて居る。即ち水蒸氣の分解を起させるに要するエネルギーは充分に水素と酸素を直接結合さす爲に要するエネルギーよりもはるかに少ないのである。又水蒸氣分子の互ひの作用による水蒸氣の分解に於ても $2H_2O=2H_2+O_2$ となるより $2H_2O=H_2+2OH$ となり易い⁹⁾ 又 Smithells, Whitaker, Holmes¹⁰⁾ 等は $2CO+O_2+(H_2)$ 混合體の電氣放電による燃焼は痕跡程度の水分の存在する事により大變燃え易くなると云つて居る。之によると全く乾燥せる $CO-O_2-H_2$ 混合體を燃焼さすにはかなり強く放電を行はなければならない。何となれば先づ OH を生成さすのに水素酸素は前もつてかなり高い程度に興奮させなければならぬ。しかるに乾燥度が完全で無い時には水を分解して OH を生ぜしめ、從つて燃焼を始めさせるにも大して強い放電を要しないのである。

以上述べた事は水素及び一酸化炭素の燃焼様式を完全に説明したとは考へられぬ。しかし陰極光帶中に於ける燃焼は焰中に於ける燃焼の状態と合致する所があり、この陰極燃焼によりて得られた事實は一般の水素及び一酸化炭素の燃焼及び水の作用の見解に何か寄與する所があると思ふ。

文 献

- | | |
|---|---|
| 1) Finch & Cowen, Proc. Roy. Soc. [A], 111, 257 (1926).
Finch & Hodge, Proc. Roy. Soc. [A], 124, 303 (1929). | Finch & Ikin, Proc. Roy. Soc. [A], 145, 551 (1934). |
| 2) Finch & Patrick, Proc. Roy. Soc. [A], 129, 656 (1930); 129, 672 (1930).
Finch, Bradford Greenshields, Proc. Roy. Soc. [A], 133, 173 (1931). | 5) Finch & Hodge, Proc. Roy. Soc. [A], 125, 532 (1930). |
| 3) Finch & Thompson, Proc. Roy. Soc. [A], 129, 314 (1930). | 6) Finch & Bradford, J. Chem. Soc., 1934, 360. |
| 4) Finch & Quarrell, Proc. Roy. Soc. [A], 141, 398 (1933).
Finch, Murison, & Thompson, Proc. Roy. Soc. [A], 141, 414 (1933). | 7) Jackson, W. F., J. Am. Chem. Soc., 57, 82, (1935). |
| | 8) Bonhoeffer u. Haber, Z. physik. Chem. [A], 137, 263 (1928). |
| | 9) Bonhoeffer u. Reichardt, Z. physik. Chem. [A], 139, 75 (1928). |
| | 10) Smithells, A., Whitaker, H. and Holmes, T., J. Chem. Soc., 1930, 185. |